

⑨日本国特許庁
特 許 公 報

⑪特許出願公告
昭53-13223

⑫ Int.Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公告 昭和53年(1978)5月9日
C 08 L 101/00 25(1)A 251-21 7144-48
B 05 D 5/12 13(9)B 31 6917-4A
C 08 F 220/34 26(3)C 162-11 7455-45
C 09 K 3/16 25(5)K 111.5 6365-47
発明の数 1
(全 12 頁)

1

2

⑮帯電防止されたハロゲン化銀写真感光材料用プラスチック支持体フィルム

一般式〔Ⅱ〕

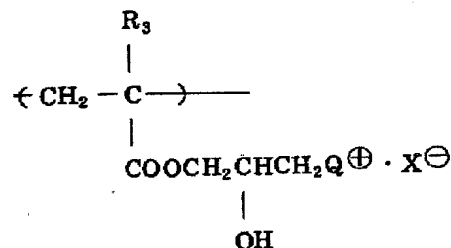
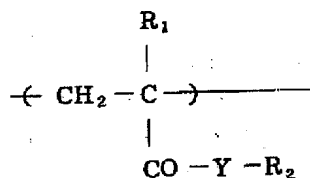
⑯特 願 昭48-110994
⑰出 願 昭48(1973)10月4日 5
(前置審査に係属中)
公 開 昭50-94053
⑱昭50(1975)7月26日
⑲発 明 者 小宮衛
日野市さくら町1小西六写真工業 10
株式会社内
同 永安浩一
同所
同 間山正義
同所
同 寺田定次
同所

⑳出 願 人 小西六写真工業株式会社
東京都中央区日本橋室町3の1の
10
㉑代 理 人 桑原義美

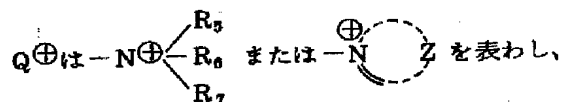
㉒特許請求の範囲

1 分子構造中に下記一般式〔Ⅰ〕で示される構造単位を少なくとも一種と下記一般式〔Ⅱ〕で示される構造単位を少なくとも一種とを含む共重合体を含有する層を有することを特徴とする帯電防止されたハロゲン化銀写真感光材料用プラスチック支持体フィルム。

一般式〔Ⅰ〕



〔上記各式中、 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基、 R は置換基を有してもよい炭素原子数が4以上のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリーール基を表わす。 Y は酸素原子または $>N-R_4$ を表わし、 R_4 は水素原子もしくはアルキル基を表わす。]



20 R_5 はアルキル基、フェニル基、ベンジル基もしくはアミノ基、 R_6 、 R_7 は低級アルキル基を表わす。ただし R_5 が低級アルキル基のときは R_6 と R_7 は互に連結して含窒素5～6員複素環を形成してもよい。 Z は含窒素5～6員複素環を形成するのに必要な炭素原子、窒素原子または硫黄原子から選ばれる非金属原子群を表わし、 X^- はアニオンを表わす。]

発明の詳細な説明

本発明は優れた持続的帯電防止効果を附与されたプラスチック材料に関するものである。一般にプラスチック材料は摩擦及び剝離等により静電気を帯びやすく、このため種々の障害を発生することは良く知られている。例えば塵埃が付着し易いとか、放電電撃により人体にショックを与えると
35 か、可燃性ガスが存在する場合には引火して爆発を誘発するなどの障害を発生することが知られている。又例えばプラスチックフィルムの製造工程

3

中においても加工不良や巻取不良などの故障の原因となる。特にハロゲン化銀写真感光層を設層した複合プラスチック材料においては放電により所謂スタチックマークを生じ、これはハロゲン化銀写真感光材料にとって致命的な障害となる。

5

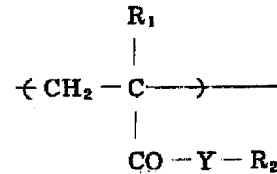
従来これらのプラスチック材料の帯電により障害を除くため、各種の帯電防止加工方法が多数提案されている。例えば導電性低分子界面活性剤あるいは導電性高分子電解質をプラスチック材料に含有せしめプラスチック材料表面に電気伝導性を賦与して電荷の蓄積を防ぐ方法がある。しかしながら、これらの低分子界面活性剤または導電性高分子電解質は皮膜の強度が小さく、しかも水溶性であるから、このような帯電防止剤を含有せしめたプラスチック材料は帯電防止剤が付着、転写または水に溶解流出して帯電防止効果が減少または消失してしまい、持続的帯電防止効果を付与することが不可能になる。又従来の帯電防止剤は湿度による抵抗値の変化が大きく従って安定した帯電防止効果が得られないという欠点がある。このように湿度に影響されにくく、他物に付着、転写することがなく、さらに水に不溶性にして充分に持続的な帯電防止効果を発揮しうるプラスチック材料用の帯電防止剤は未だ見出されていないのが実情である。

本発明の目的はこのような欠点のない帯電防止剤を提供するとともに、その帯電防止剤を用いて種々のプラスチック材料、例えばプラスチックフィルム、プラスチックシート、グラフィックアート用材料、プラスチック成型品等に静電障害のない、特にプラスチックフィルム上にハロゲン化銀写真感光層を積層した複合プラスチック材料において塵埃の附着による障害及び放電による所謂スタチックマーク等の障害を発生することのない持続的に帯電防止効果を有するプラスチック材料を提供することにある。

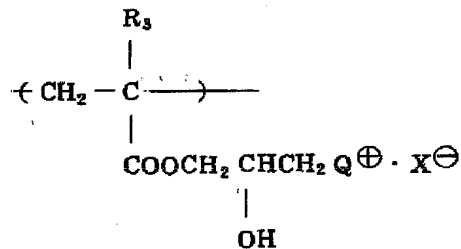
該目的は、分子構造中に下記一般式〔I〕で示される構造単位を少なくとも一種と下記一般式〔II〕で示される構造単位を少なくとも一種とを含む共重合体を含有する層をプラスチック材料上に設層することにより達成される。

一般式〔I〕

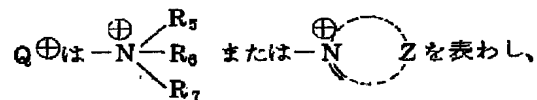
4



一般式〔II〕



〔上記各式中、 R_1 及び R_3 は水素原子またはメチル基、 R_2 は置換基を有してもよい炭素原子数が4以上のアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基を表わす。 Y は酸素原子または $\geq N - R_4$ を表わし、 R_4 は水素原子もしくはアルキル基を表わす。



R_5 はアルキル基、フェニル基、ベンジル基もしくはアミノ基、 R_6 、 R_7 は低級アルキル基を表わす。ただし R_5 が低級アルキル基のときは R_6 と R_7 は互に連結して含窒素5～6員複素環を形成してもよい。 Z は含窒素5～6員複素環を形成に必要な炭素原子、窒素原子または硫黄原子から選ばれる非金属原子群を表わし、 X^{\ominus} はアニオンを表わす。〕

即ち本発明における前記一般式〔I〕で示される疎水性構造単位と前記一般式〔II〕で示される親水性第4級アンモニウム塩を有する構造単位とを含有する共重合体を帯電防止層として用いることにより、著しく水溶性が減少し、特に疎水性構造単位の共重合比及び種類をかえることにより実質的に水不溶性にすることができる。したがってこのような共重合体を含む層を有するプラスチック材料は水洗処理をした後にも充分な帯電防止効果を持続することができる。またとくに本発明の帯電防止されたプラスチック材料上にハロゲン

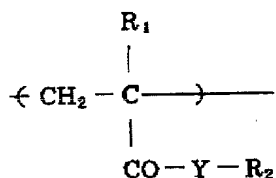
5

化銀写真感光層を設層した感光材料においては、画像露光後アルカリ性現像液及び酸性定着液等により処理した場合でも帯電防止効果を失うことはなく、画像表面に塵埃の付着を防止することができる。このような帯電防止効果を発揮しうる材料として各種の疎水性構成単位と親水性第4級アンモニウム塩を含む構成単位との組合せから作られる共重合体のなかで本発明の一般式〔I〕で示されるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルもしくはアミドと一般式〔II〕で示されるゲクリル酸またはメタクリル酸の2-ヒドロキシプロピルエステルの第4級アンモニウム塩を共重合体の構成単位として含むものが特に優れた効果を発揮するものである。当該共重合体において前記疎水性構成単位の重合成分を増加することにより水に対する溶解性を減少せしめることができる。

また前記疎水性構成単位のエステル基に炭素数のよい多い基を導入することによりプラスチック材料の摩擦係数を制御することができ、特にハロゲン化銀写真感光材料の帯電防止層として用いたとき、撮影時のカメラ内でのフィルム送り円滑になるなどの利点を有することもできる。また本発明の共重合体は必要に応じて前記一般式〔I〕及び一般式〔II〕で示される構造単位に加えて他の構成単位、例えばスチレン、醋酸ビニル、塩化ビニリデンまたはアクリロニトリル等を重合成分として含有するものであってもよい。このような他の構成単位を本発明の構成単位と共に共重合せしめる場合の共重合モル比は30%以下が好ましい。さらにまたプラスチック材料上に前記本発明の共重合体のみを設層してもよいし、他の高分子化合物と混合して設層してもよい。

本発明の共重合体における前記一般式〔I〕で示される構造単位の代表的具体例としては次のものを挙げることができる。即ち

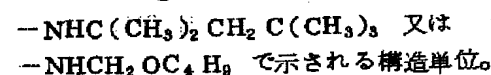
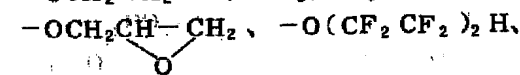
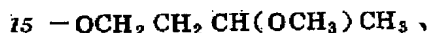
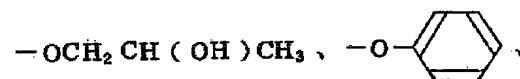
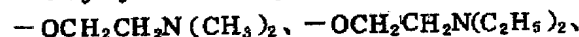
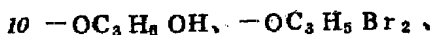
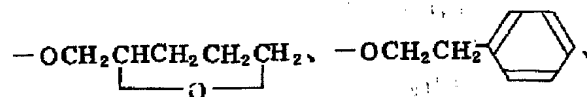
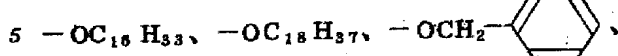
一般式〔I〕



において、

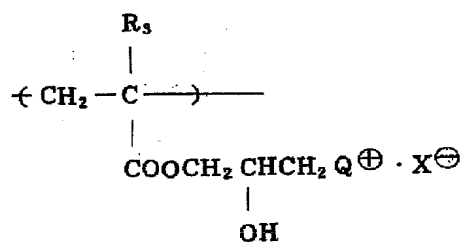
6

R_1 は水素原子またはメチル基であり、
 $-Y-R_2$ は $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、
 $-OC_8H_{17}$ 、 $-OC_{12}H_{25}$ 、 $-OC_{14}H_{29}$ 、

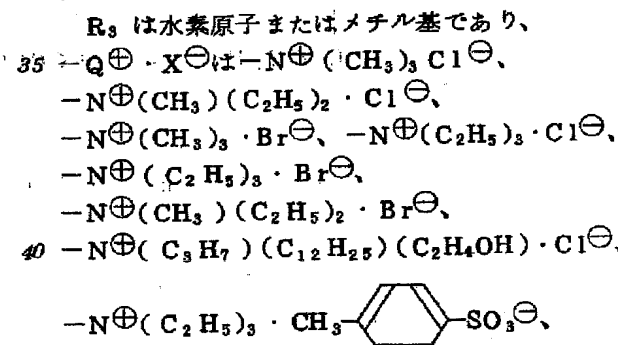


20 また本発明の共重合体における前記一般式〔II〕で示される構造単位の代表的具体例としては次のものを挙げることができる。即ち

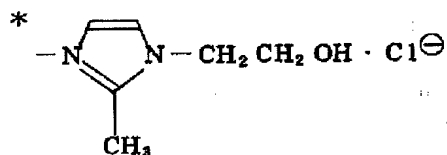
一般式〔II〕



において、



8

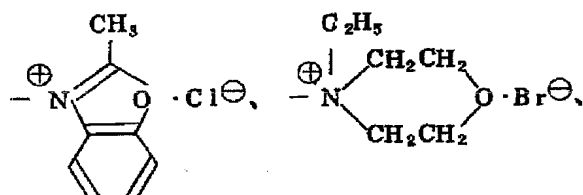
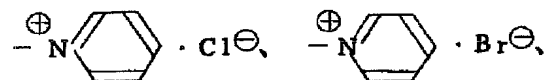
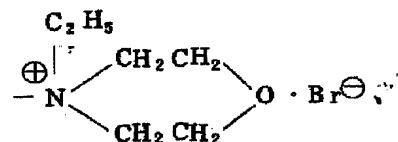
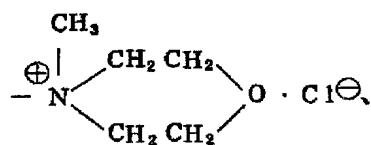


5

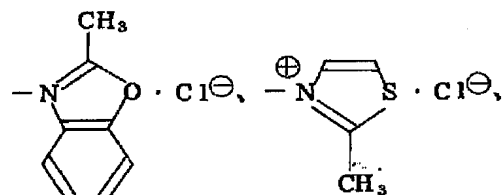
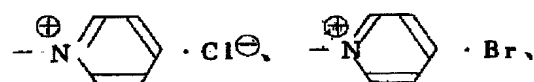
このような一般式〔Ⅰ〕及び一般式〔Ⅱ〕で示される構造単位を有する共重合体を合成するにはこれらの構造単位を有する単量体を有機溶剤に溶解し重合剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル等を加えて従来公知の方法により加熱重合すればよい。

次に前記一般式〔Ⅰ〕及び一般式〔Ⅱ〕で示される構造単位を重合成分として含有する共重合体の代表的具体例を列挙する。なお構造式中Mは平均重合度、 $m:n:1$ は各構造単位の重合モル比を表わす。

(1)

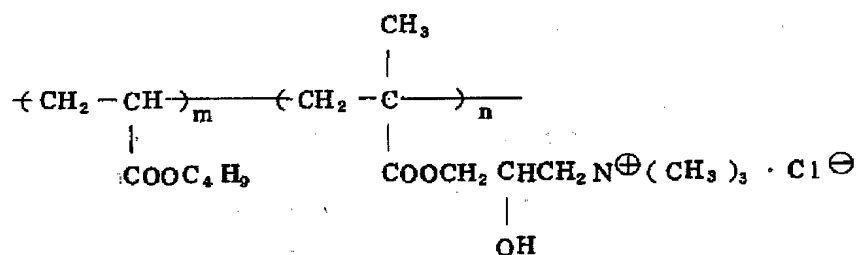


20



25

*



$$\bar{M} \approx 100, m:n = 50:50$$

(2) (1)と同じ構造単位を有し、 $\bar{M} \div 100$ 、 $m : n = 10 : 90$ の共重合体。
 $n = 30 : 70$ の共重合体。 (4)

(4)

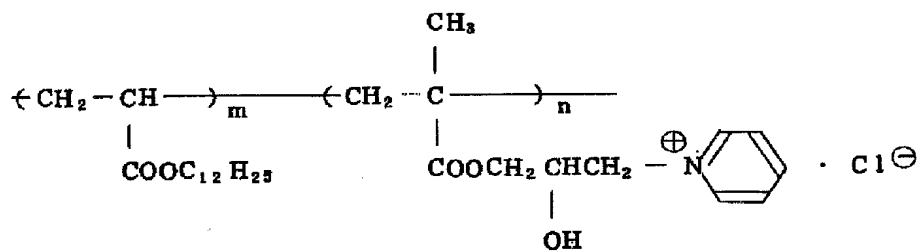
(3) (1)と同じ構造単位を有し、 $\bar{M} \div 100$ 、 m ：

(5)

特公 昭 53-13223

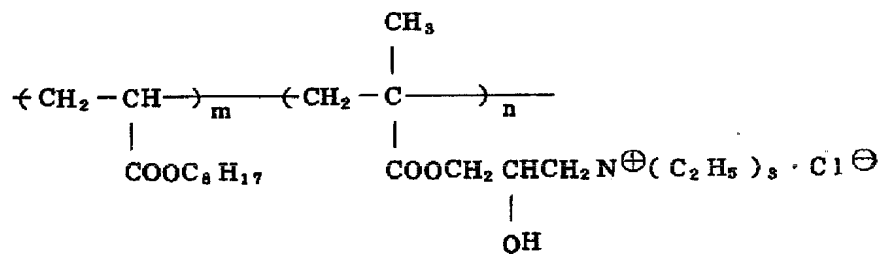
9

10



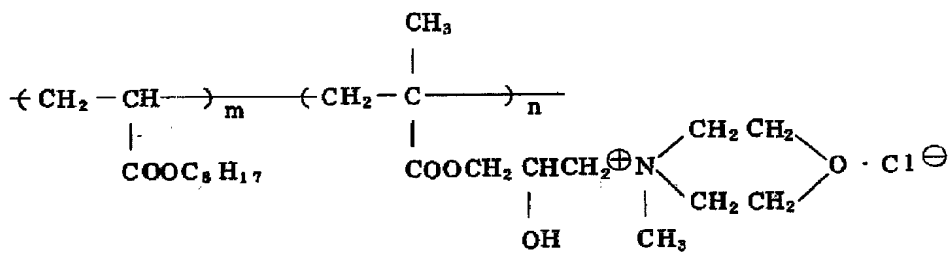
$$\bar{M} \div 100, m:n = 50:50$$

(5)



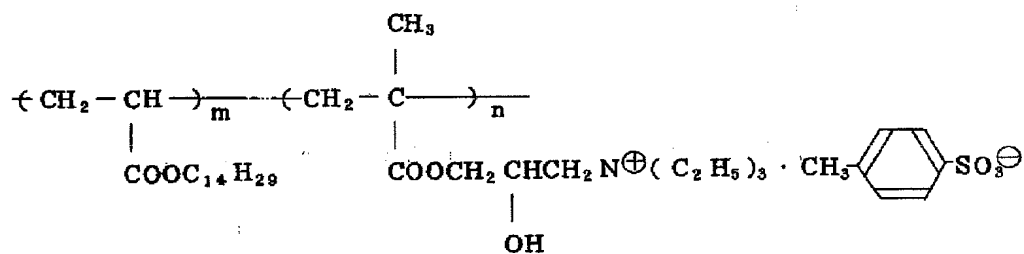
$$\bar{M} \div 100, m:n = 40:60$$

(6)



$$\bar{M} \div 100, m:n = 40:60$$

(7)

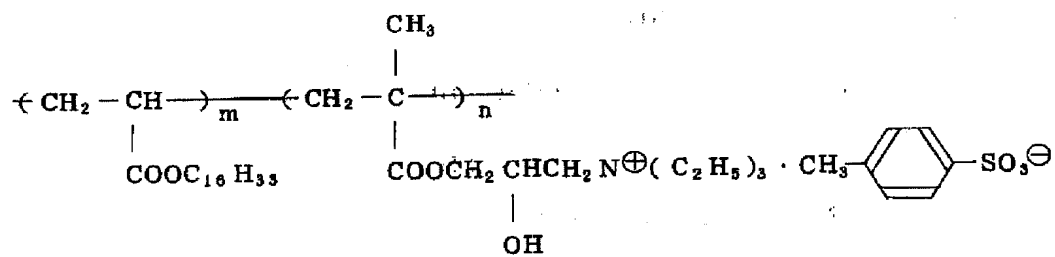


$$\bar{M} \div 120, m:n = 30:70$$

11

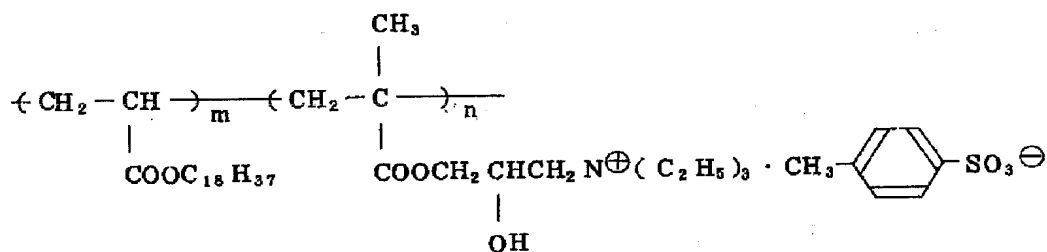
12

(8)



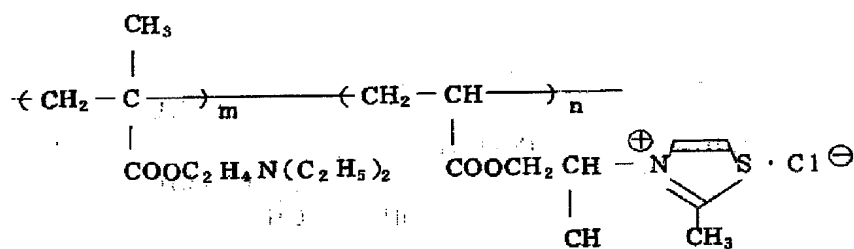
$$\bar{M} \div 120, m:n = 30:70$$

(9)



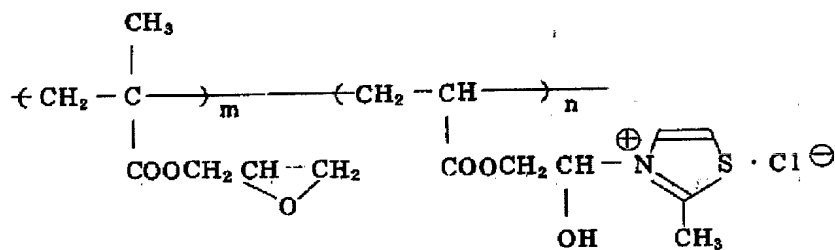
$$\bar{M} \div 120, m:n = 30:70$$

(10)



$$\bar{M} \div 50, m:n = 50:50$$

(11)

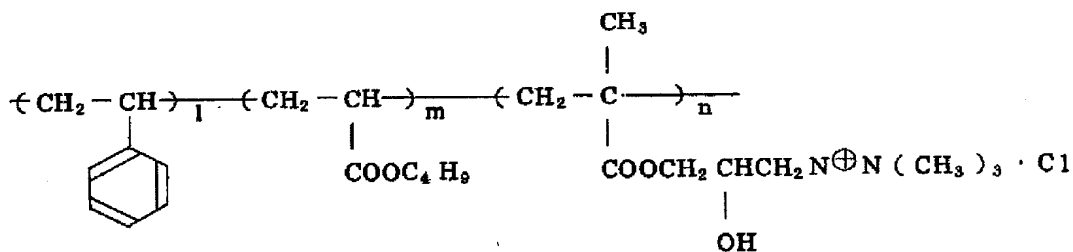


$$\bar{M} \div 50, m:n = 50:50$$

13

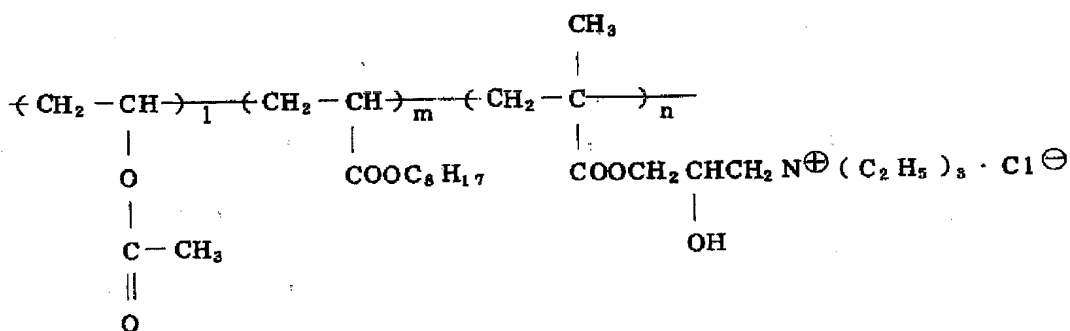
14

(12)



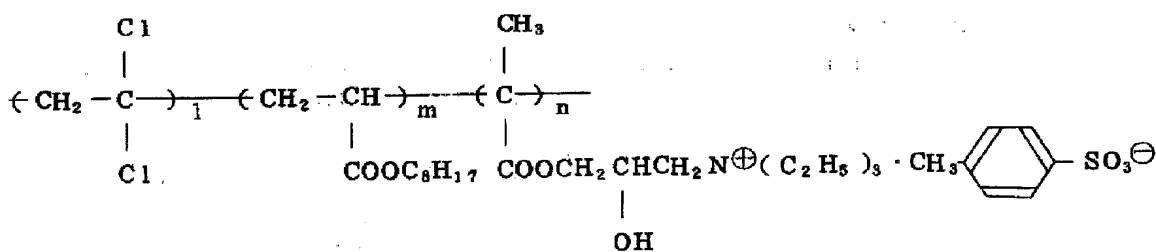
$$\bar{M} \div 120, 1:m:n = 20:40:40$$

(13)



$$\bar{M} \div 120, 1:m:n = 30:40:30$$

(14)



$$\bar{M} \div 100, 1:m:n = 10:50:40$$

以下に本発明に係わる共重合体の代表的合成例を示す。

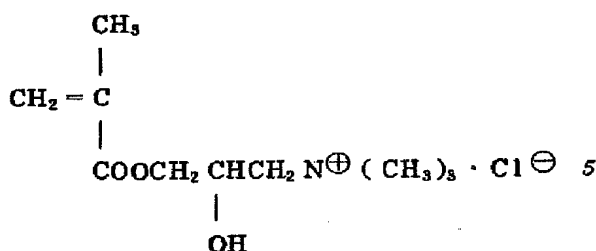
合成例 1.

例示化合物(1)の合成

グリシジルメタアクリレート142g(1モル)とトリメチルアミン塩酸塩96g(1モル)とハ

イドロキノン0.1gを24gのベンジルアルコール中に溶解し、攪拌下に60℃で70分間反応せしめた。この反応液をアセトン中に注加して結晶沈殿物を得た。これをろ取り、さらに再結晶して次の単量体

15



150 gを得た。

融点183℃

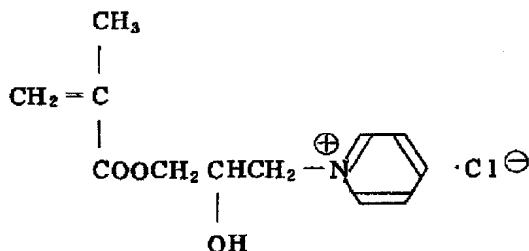
元素分析	C	H	N	Cl
計算値	50.60	8.48	5.90	14.93
分析値	49.14	8.60	5.75	15.28

得られた単量体23.8 g (0.1モル)と、n-ブチルアクリレート12.8 g (0.1モル)をメタノール60 mlに溶解し、0.1 gのアゾビスイソプロクロニトリルを加え、60℃で2時間反応せしめ、これをn-ヘキサン中に注加して白色ガム状の共重合体を得た。次いでこれをアセトンで洗滌し、減圧乾燥して29.7 gを得た。得られた共重合体の1%メタノール溶液の粘度は1.57 C. P.であった。

合成例 2

例示化合物(4)の合成

グリンジルメタクリレート14.2 g (1モル)とピリジン塩酸塩115.5 g (1モル)とハイドロキノン0.1 gを260 gのベンジルアルコールに溶解し、攪拌下に室温で8時間反応後エーテルを加え、沈殿した結晶を集め、アセトンで洗滌後エチルアルコールにより再結晶して次の単量体



185 gを得た。

融点165℃

元素分析	C	H	N	Cl
計算値	56.00	6.32	5.44	13.78
分析値	55.79	6.53	5.26	13.91

16

得られた単量体25.7 g (0.1モル)、ラウリルアクリレート24.0 g (0.1モル)をメチルアルコール60 mlとベンゼン20 mlの混合溶剤中に溶解し、これに0.1 gのアゾビスイソプロクロニトリルを加え還流しながら65℃で24時間反応後エーテル中に注加すると白色ガム状の共重合体を得た。共重合体の1%メチルアルコール溶液の粘度は1.72 C. P.であった。

本発明に係る他の共重合体の合成も上記の合成例にならってラジカル重合により合成することができる。

本発明に用いられる共重合体の分子量は5000~200000、好ましくは10000~50000であり、共重合モル比は水浸処理後の帯電防止効果の持続性を良好ならしめるため共重合体に対して疎水性構造単位成分が10%以上であり、好ましくは30%以上である。

このような共重合体を用いてプラスチック材料に帯電防止加工を施すには、共重合体を適当な溶剤、例えばメタノール中に溶解してプラスチック材料の外面に塗設するか、複合プラスチック材料の場合は積層プラスチック材料の中間層に設けてもよい。例えばハロゲン化銀写真感光材料の加工時に、支持体フィルム上に帯電防止加工を施しこの上に下引加工及びハロゲン化銀感光層を積層加工することができる。また電子写真感光材料において、支持体上に本発明の共重合体を用いて導電加工を行いさらにこの上に光導電性組成物を積層して加工することができる。

このような帯電防止層を設層するには、適用するプラスチック材料の種類により相異なるので特に層の厚みは制限はないが一般に0.01 μ~0.5 μの厚みが好ましい。また本発明においてはプラスチック材料加工時に本発明の共重合体を混合含有せしめ実質的に共重合体を含む層を有するようにせしめてもよく、本発明においてはこのような実施態様をも包含するものである。このように帯電防止されたプラスチック材料の表面比抵抗は一般に10¹² Ω以下であるが、特に感光層を積層した複合プラスチック材料においては10¹⁰ Ω以下が望ましく、本発明によれば所望の値とすることができる。

次に本発明の適用できるプラスチック材料としては、プラスチックフィルム、プラスチックシー

17

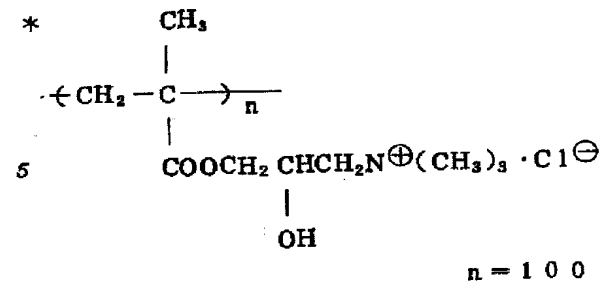
ト、これらの上にハロゲン化銀写真感光層、ジア
ゾ感光層もしくは電子写真感光層等を積層した感
光材料、マツト層、ピール層もしくはスクライプ
層等を設層したグラフィックアート用材料プラス
チック成型品及び合成繊維等を包含するものであ
る。

次に本発明を実施例をあげて具体的に例証する
が、これにより本発明の実施の態様が限定される
ものではない。

実施例 1

例示化合物(1)、(2)及び(3)のそれぞれ0.3gをメ
タノール30mlとアセトン30mlの混合溶剤にそ
れぞれ溶解し、溶液の粘度がそれぞれ1.08
C.P.、1.17 C.P.及び1.20 C.P.の溶液を得
た。これらの溶液をトリアセートフィルムに
15ml/m²の割合でそれぞれ塗布し、帯電防止加
工されたトリアセートフィルムの3種類の試料
を得た。

又別に例示化合物の代りに、



10 で表わされる重合体を用いた他は試料と同様にし
て比較試料を得た。

これらの試料及び比較試料を水、2%水酸化ナ
トリウム水溶液及び1.5%酢酸水溶液の3種類の
処理液で25℃でそれぞれ5分間処理し、前記ア
ルカリ液及び酸液で処理したものはさらに水洗処
理してから室温で3時間乾燥し、25℃、相対湿度
55%に調湿調湿して試料の表面比抵抗を測定
して得られた値を第1表に示した。

第 1 表

化 合 物	処理前表面 比抵抗 (Ω)	処理後の表面比抵抗 (Ω)		
		水	アルカリ液	酸 液
例示化合物(1)	8×10^8	5×10^{10}	3×10^{10}	2×10^{11}
" (2)	8×10^8	8×10^{10}	5×10^{10}	4×10^{11}
" (3)	8×10^8	2×10^{11}	1×10^{11}	2×10^{12}
比較用重合体	8×10^8	10^{14} 以上	10^{14} 以上	10^{14} 以上
無加工	10^{14} 以上	—	—	—

第1表より明かなように本発明に係る例示化合
物(1)、(2)及び(3)を用いて設層されたトリアセー
トフィルムは優れた持続的帯電防止効果を示して
おり、特に例示化合物(1)及び(2)が優れていること
がわかる。

実施例 2

実施例1の試料及び比較試料の帯電防止加工さ
れたトリアセートフィルムの裏面に通常の方法
で下引加工し、ハロゲン化銀高感度Xレイ乳剤を

塗布加工した。帯電防止加工面をゴム、ナイロン
及び不銹鋼で摩擦した後で現像処理して、スタチ
ックマークの発生を調べた。さらに塵埃の付着の
度合を調べるため、実施例1の試料及び比較試料
を現像処理乾燥後25℃で相対湿度55%に調湿
した。次にゴム・ナイロン及び不銹鋼で摩擦帯電
せしめ、これを乾燥した煙草の灰の粉末に近接せ
しめ、この時附着する灰の粉末の量を測定(アッ
シュテスト)した値を第2表に示した。

第 2 表

化 合 物	スタチックマーク			アツシュテスト		
	ゴム	ナイロン	不銹鋼	ゴ ム	ナイロン	不銹鋼
例示化合物(1)	無	無	無	0	0	0
" (2)	無	無	無	0	0	0
" (3)	無	無	無	2	1	0
比較用重合体	無	無	無	50以上	50以上	50以上
無加工	強	強	弱	50以上	50以上	50以上

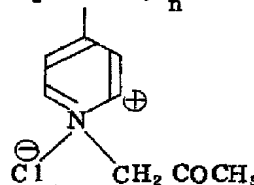
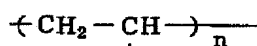
なおスタチックマークの表示方法は無、弱及び強の3段階で表示し、アツシュテストの表示方法はフィルムを煙草の灰から3cmの距離に5秒間保持した場合フィルム面上に附着した粉末の10cm当りの個数で示した。

この表より本発明に係る例示化合物(1)、(2)及び(3)を用いて帯電防止加工されたハロゲン化銀写真感光材料はスタチックマークテスト及びアツシュテストのいずれにも優れた帯電防止性能を示し、特に(1)及び(2)が優れていることがわかる。

実施例 3

例示化合物(4)、(5)及び(6)のそれぞれ0.5gをメチルアルコール90mlとベンゼン10mlの混合溶剤に溶解して、粘度1.28 C. P.、1.20 C. P.及び1.17 C. P.の3種類の溶液を得た。これらの溶液を200μ厚のポリスチレン合成紙に15ml/mlの割合で塗布し、帯電防止加工されたポリ*

* スチレン合成紙の試料を得た。次に例示化合物を有機溶剤にとかした溶液の代りに、



n = 80

で表わされる重合体0.5gをメタノール90mlとベンゼン10mlの混合溶液にとかし粘度が1.08 C. P.である重合体の溶液を用いた他は試料と同様に比較試料を得た。これらの試料及び比較試料を用いて実施例1と同様にして表面比抵抗を測定して得られた値を第3表に示した。

第 3 表

化 合 物	処理前表面比抵抗 (Ω)	処理後の表面比抵抗 (Ω)		
		水	アルカリ液	酸 液
例示化合物(4)	2×10^8	1×10^{10}	1×10^{10}	7×10^{10}
" (5)	2×10^8	2×10^{10}	1×10^{10}	9×10^{10}
" (6)	7×10^8	2×10^{10}	5×10^{10}	1×10^{11}
比較用重合体	1×10^8	10^{14} 以上	10^{14} 以上	10^{14} 以上
無加工	10^{14} 以上	—	—	—

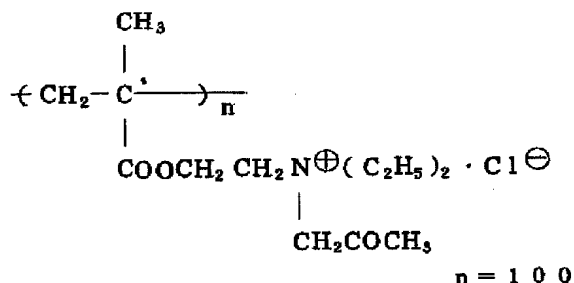
第3表より本発明に係る例示化合物(4)、(5)及び(6)を用いて帯電防止加工された合成紙は持続的帯電防止効果が優れていることがわかる。

実施例 4

21

例示化合物(7)、(8)及び(9)のそれぞれ0.6gをメチルアルコール70mlとベンゼン30mlの混合溶剤に溶解して粘度が1.18 C.P.、1.09 C.P.及び1.07 C.P.の3種類の溶液を得た。これらの溶液をエステルレジン20(東洋紡)を0.7μ5の厚さに設層した100μ厚のポリエチレンテレフタレートフィルムにそれぞれ17ml/m²の割合で塗布して、帯電防止加工された3種類のポリエチレンテレフタレートフィルムの試料を得た。

別の例示化合物の代りに



で示される重合体を用いる他は試料と同様にして比較試料を得た。これらの試料及び比較試料の無加工のポリエチレンテレフタレートフィルムに対*

*する動摩擦係数(μ_g)及び静摩擦係数(μ_k)の値を第4表に示した。

第 4 表

化 合 物	μ _g	μ _k
例示化合物(7)	0.40	0.34
" (8)	0.36	0.33
" (9)	0.31	0.28
比較用重合体	0.62	0.52

第4表より本発明に係る疎水性構造単位を有する例示化合物(7)、(8)及び(9)を用いて帯電防止加工した表面の動及び静摩擦係数は疎水性構造単位を有しない比較用重合体を用いて帯電防止加工した表面より小さく、すべりがよいため、摩擦による傷の発生及び摩擦帯電をおとにくいという利点を有することがわかる。

さらに試料及び比較試料を用いて実施例1と同様にして表面比抵抗を測定して得られた値を第5表に示した。

第 5 表

化 合 物	処理前表面比抵抗(Ω)	処理後の表面比抵抗(Ω)		
		水	アルカリ液	酸 液
例示化合物(7)	7 × 10 ⁸	1 × 10 ¹⁰	9 × 10 ⁹	8 × 10 ¹⁰
" (8)	6 × 10 ⁸	2 × 10 ¹⁰	1 × 10 ¹⁰	5 × 10 ¹⁰
" (9)	6 × 10 ⁸	9 × 10 ⁹	8 × 10 ⁹	2 × 10 ¹⁰
比較用重合体	5 × 10 ⁸	10 ¹⁴ 以上	10 ¹⁴ 以上	10 ¹⁴ 以上

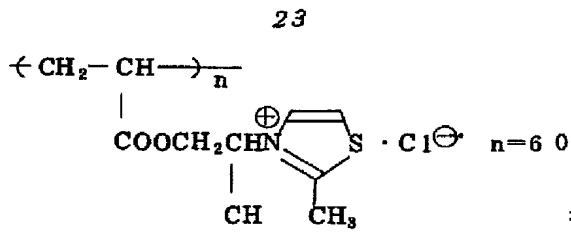
第5表より本発明に係る例示化合物(7)、(8)及び(9)を用いて帯電防止加工されたポリエチレンテレフタレートフィルムは明らかに優れた持続的帯電防止効果を示すことがわかる。

実施例 5

例示化合物(10)及び(11)のそれぞれ0.5gと1/4秒硝化綿0.5gをメチルアルコール50mlとエチルアルコール30mlとアセトン20mlの混合溶媒

に溶解して、粘度がそれぞれ1.82 C.P.及び1.71 C.P.の2種類の溶液を得た。これらの溶液をセルローズアセテートブチレートフィルムに15ml/m²の割合で塗布して帯電防止加工された2種類のセルローズアセテートブチレートフィルムの試料を得た。

別に例示化合物の代りに



24

*で示される重合体を用いる他は試料と同様にして比較試料を得た。

試料及び比較試料の表面比抵抗を実施例1に記載の方法で測定して得られる値を第6表に示した。

第 6 表

化 合 物	処理前表面 比抵抗 (Ω)	処理後の表面比抵抗 (Ω)		
		水	アルカリ液	酸 液
例示化合物(10)	2×10^9	8×10^{10}	8×10^{10}	5×10^{11}
" (11)	3×10^9	5×10^{10}	4×10^{10}	7×10^{11}
比較用重合体	2×10^9	8×10^{13}	7×10^{13}	10^{14} 以上

第6表より本発明に係る例示化合物(10)及び(11)を設層したセルローズアセテートブチレートフィルムは明かに持続的帯電防止効果を示すことがわかる。

⑨引用文献

特 開 昭50-45055